



分子内コア-シェル型高歪化合物：

C-C 単結合の限界への挑戦とその柔軟性に基づく可逆的な結合の伸長・収縮の実現
**Highly Strained Compounds Based on Intramolecular Core-Shell Strategy:
 Challenges toward the Limit of C-C Single Bond and Elucidation of
 Reversible Expansion and Contraction of Flexible C-C bond**

島尻 拓哉¹・鈴木 孝紀²・石垣 侑祐² (¹北大院総化・²北大院理)

炭素-炭素(C-C)共有結合は有機化学において最も基本的な概念の一つであり、その極限状態の性質解明は化学真理のさらなる理解に重要である。中でも我々は C-C 単結合に注目し、研究を行うこととした。C-C 単結合の標準結合長は 1.54 Å であり、伸縮には大きなエネルギーを要するためその長さは通常変化しない。一方で、C-C 単結合の伸長を目指した研究は古くから行われており、ダイヤモンドイソダイマー¹⁾やヘキサフェニルエタン型化合物(HPEs)²⁾、ジアミノカルボラン類³⁾において 1.7 Å を超える C-C 結合が報告されている。我々は HPEs に着目し、極度に長い Csp³-Csp³ 結合を有する分子の合成を通して、結合の限界への挑戦とその特性解明を目指すこととした。

そこで、長く弱い結合の安定化に寄与する、分子内コア-シェル構造に基づいて合成した、二つのジベンゾシクロヘプタトリエン(DBCHT)骨格を有する炭化水素 **1a-c** が、1.7 Å を超える極めて長い Csp³-Csp³ 単結合を有することを報告した⁴⁾。特に **1c** は 400 K において 1.806(2) Å を記録し、これは中性炭化水素で最長の値であった。最短の非結合性 C...C 原子間距離[1.80(2) Å]⁵⁾を超えたこの結合を、“超結合(hyper covalent bond)”と称することを提唱している。

このような長く弱い結合は通常の結合とは異なり、結合の“柔軟性”を示すことが予想される。ここで、**1** の部分構造である DBCHT-ダイマーでは、紫外光照射によって[2+2]光環化反応が進行することが知られている⁶⁾。従って、**1** において[2+2]光環化反応が進行した場合、長く弱い結合の“柔軟性”に基づいて結合の伸縮が期待される。実際に長い結合を有する炭化水素 **1** に対して溶液状態で紫外光照射を行ったところ、[2+2]光環化反応は定量的に進行し、かご型分子 **2** を形成することが明らかとなった。得られた **2** に対して X 線結晶構造解析を行ったところ、実際に中央の C sp³-C sp³ 結合の収縮が確認された(図 1)。また、かご型分子 **2** を固体状態で加熱することで元の **1** を定量的に再生することが明らかとなった。特に **1b/2b** では光/熱相互変換が単結晶-単結晶で進行することから、前例のない C sp³-C sp³ 単結合の可逆的な伸長/収縮過程の直接的な観測に成功した⁷⁾。

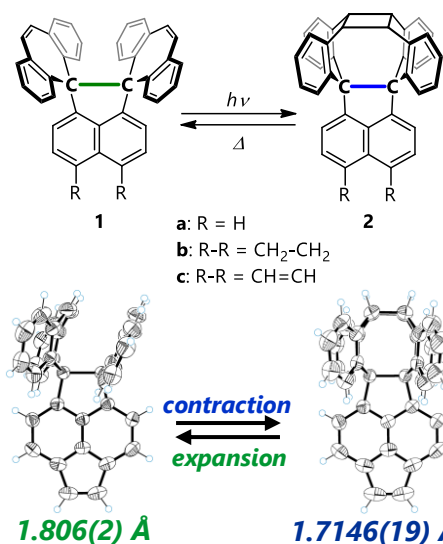


Figure 1. ORTEP drawings of **1c** and **2c** at 400 K.

<参考文献>

- 1) P. R. Schreiner, L. V. Chernish, P.A. Gunchenko, E.Y. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *Nature* **2011**, 477, 308.
- 2) K. Tanaka, N. Takamoto, Y. Tezuka, M. Kato, F. Toda, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3761.
- 3) J. Li, R. Pang, Z. Li, G. Lai, Q. Xiao, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 1397.
- 4) Y. Ishigaki, T. Shimajiri, T. Takeda, R. Katoono, T. Suzuki, *Chem* **2018**, 4, 795.
- 5) J. L. Adcock, A. A. Gakh, J. L. Pollitte, C. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3980.
- 6) M. Pillekamp, W. Alachraf, I. M. Ooppel, G. Dyker, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8355.
- 7) T. Shimajiri, T. Suzuki, Y. Ishigaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* In press. [DOI: 10.1002/anie.202010615]

発表者紹介

氏名 島尻 拓哉 (しまじり たくや)
 所属 北海道大学大学院 総合化学院
 総合化学専攻
 学年 博士後期課程 2年
 研究室 有機化学第一研究室

